

氏名	邱 建 栄		
学位(専攻分野)	博 士(工 学)		
学位授与番号	博 甲 第 1022 号		
学位授与の日付	平成 4 年 3 月 28 日		
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)		
学位論文題目	テルライト系ガラス中の金属イオンの局所構造に関する分光学的研究		
論文審査委員	教授 三浦 嘉也	教授 飛田 守孝	教授 高田 潤
	教授 東辻 浩夫	教授 古賀 隆治	

### 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

テルライト系ガラスは、高誘電率、高屈折率、高い三次非線型光学係数を持つなど、光ディスクの基体材料や波長上方変換（アップコンバージョン）蛍光体などの新しい光機能性材料として注目を集めている。テルライトガラスにおける金属イオンの局所構造の研究は、ガラス材料設計及び開発において非常に重要なステップであり、材料科学的にも重要である。本研究ではまず、テルライトガラスのもっとも基本となる修飾酸化物テルライト系ガラスの構造について、これまでの矛盾した結果を整理し、新しい実験結果に基づいて、修飾酸化物により導入された一つの酸素は、非架橋酸素を生成するだけでなく、一つの  $\text{TeO}_4$  構造単位が  $\text{TeO}_3$  に変化した構造モデルを導いた。これを基礎として、Raman, EXAFS, Mössbauer, ESR 及び蛍光 X 線分析などの分光学的手法を用いて、Al, Ga, In, B, Ge, Fe, La 及び Te のテルライト系ガラスにおける挙動について詳細な解析を行った。最後に構造と物性との関連を検討し、希土類金属をドーピングしたテルライト系ガラスのアップコンバージョン効果及びそのメカニズムを考察した。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

テルライト系ガラスは、屈折率および誘電率が大きく、高い三次非線形光学係数を持つなど光機能性材料として注目されている。

本研究は、Roman, EXAFS, Mossbauer, 蛍光 X 線分析などの分光学的手法を用いて、

種々のテルライト系ガラスの短～中距離構造を解明するとともに、ガラスの構造と物性の相関について検討を加えたものである。研究業績は以下のように要約できる。

- (1) 修飾酸化物を含む $R_nO-TeO_2$ 系ガラス ( $R_nO=Li_2O, Na_2O, K_2O, BaO, ZnO$ ) の Roman スペクトルの強度比の組成依存性を検討し、修飾酸化物の導入によって非架橋酸素が生成するとともに三方両錐型の $TeO_4$ 構造単位は三方錐型の $TeO_3$ 構造単位に変換されることを明らかにし、変換様式を定量化した。
- (2)  $M_2O_3-TeO_2$ 系ガラス ( $M=Al, Ga, In$ ) において、AlおよびGaは酸素 4 配位で存在するがInは酸素を 6 配位し網目修飾体として挙動することを示した。また、AlおよびGaの酸素多面体は 3 配位の酸素を介してTe酸素多面体と結合したいわゆるトライクラスターを形成すると結論した。
- (3)  $B_2O_3-TeO_2$ ガラスでは、三方錐型 $TeO_3$ は存在せず、 $BO_3$ および $BO_4$ 構造単位は 3 配位酸素と結合しトライクラスターを形成すること、ホウ素はボロクソールなどのホウ酸塩グループを形成していないことを明らかにした。
- (4)  $GeO_2-TeO_2$ ガラスでは、 $GeO_2$ の増加とともに $GeO_6$ は $GeO_4$ に比べて減少することおよび $TeO_4$ が $TeO_3$ 化すること等を明らかにし、これらのユニットが 3 配位酸素を結合するモデルを提唱した。
- (5)  $Fe_2O_3-TeO_2$ 系ガラスでは、 $Fe^{3+}$ イオンは歪んだ $FeO_6$ 酸素八面体として存在しており、 $Fe-O-Fe$ などクラスター化し易いことを明らかにした。また、 $R_nO-TeO_2$ 系ガラスに $Er^{3+}$ イオンをドーピングした場合、804nmの励起光が550nmに変換されるアップコンバージョン効果を確認し、2光子過程であるなどそのメカニズムに対し考察を加えた。

以上のように、本研究は、種々のテルライト系ガラスの短～中距離局所構造を分光学的手法で定量的・系統的に解明し、ガラスの構造と種々の物性との相関を明らかにした上で光機能性ガラスの材料設計に対する指針を与えており、学術的・工学的意義は大きい。これらの成果は学術論文誌等に掲載され、高い評価を得ている。

よって、本研究は岡山大学大学院自然科学研究科博士課程の学位論文としての価値を有するものと認める。